

⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑪ 公開特許公報 (A)

⑫ 特許出願公開
 昭57—23662

⑬ Int. Cl.³
 C 09 D 5/00
 3/81

識別記号

⑭ 廃内整理番号
 6779-4 J
 6779-4 J

⑮ 公開 昭和57年(1982)2月6日
 発明の数 2
 番査請求 未請求

(全 9 頁)

⑯ しみ及び汚れに対して材料を保護する材料及び方法

⑰ 特願 昭56—84888

⑱ 出願 昭56(1981)6月2日
 優先権主張 ⑲ 1980年6月3日 ⑳ フランス
 (FR) ⑳ 8012259

㉑ 発明者 シヤルル・ドウルスクルス
 フランス国アブルモン・リュ・

㉒ 出願人 ドゥ・サン・マクシミン10 “ラ・マルブロウ”
 プクツク・プロデュイ・シミク
 ・ユジーヌ・クールマン
 フランス国クルベボワ・プラス
 ・ド・イリ5エ6トゥル・マン
 ハツタン・ラ・デフエンス2
 ㉓ 代理人 弁理士 浅村皓 外4名

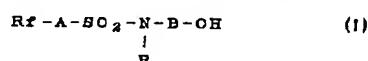
明細書

1. 発明の名称

しみ及び汚れに対して材料を保護する材料及び方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) フッ素化スルホンアミド-アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル及び場合により非フッ素化単量体を基礎とする少くとも1種のフッ素化樹脂0.1ないし1重量%〔前記フッ素化スルホンアミド-アルコールは一般式:



(式中、R²はパーカルオロアルキル基を表わし、Aは直接結合またはアルキレン架橋を表わし、Bはアルキレン架橋を表わし、Rは水素原子か、またはアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキルもしくはアリール基かを表わす)を有する〕。

(B) メラミンを基礎とするアミノプラスチック樹脂と、熱可塑性樹脂と、ワックスとから選択される少くとも1種の補助剤0.4重量%ないし10重量%。

および

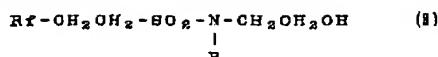
① 少くとも1種の有機溶剤89重量%ないし99.5重量%を含む、しみ及び汚れによる汚染に対する材料保護のための液体組成物。

(2) フッ素樹脂(A)が、非フッ素化アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの単独重合体または共重合体の存在下において、フッ素化アルコール(I)のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの1種またはそれ以上(場合により他の非フッ素化の少割合を伴つて)を重合することから得られる特許請求の範囲第(I)項記載の組成物。

(3) フッ素化樹脂(A)が、フッ素化アルコール(I)のアクリレートエステルもしくはメタクリレートエステルを基礎とする単独重合体または共重合体の存在下に、非フッ素化アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの1種またはそれ以上(場合により少割合の他の非フッ素化単量体を伴つて)を重合することから得られる特許請求の範

既第(1)項記載の組成物。

(4) フッ素化アルコールが一般式:



(式中、Rfは炭素原子1個から20個までを有する直鎖または枝分れ鎖のパーグルオロアルキル基を表わし、Rは水素原子か、炭素原子1個から10個までを有するアルキル基か、炭素原子5個から12個までを有するシクロアルキル基か、炭素原子2個から4個までを有するヒドロキシアルキル基か、または場合により炭素原子1個から6個までを有するアルキル基により置換したアリール基かを表わす)に相当する特許請求の範囲第(1)項ないし第(3)項の一つに記載の組成物。

(5) 非フッ素化アルキルアクリレートまたは非フッ素化アルキルメタクリレートのアルキル基が炭素原子1個から20個までを有する特許請求の範囲第(2)項ないし第(4)項の一つに記載の組成物。

(6) 搾取剤(4)がヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテルである特許請求の範囲第(1)項を

3

記載の組成物を、保護すべき表面1m²当り該組成物100ml/m²ないし500ml/m²、好ましくは120ml/m²ないし350ml/m²の割合において材料に塗布することを特徴とする、汚染及びしみまたは汚れに対して材料を保護する方法。

3.発明の詳細を説明

本発明は諸材料、特にセメント、れんが、コンクリート、または天然石もしくは人造石より成る壁、軒先、記念建造物または彫刻品や、屋根の被覆に使用される材料や、木材、プラスチックまたは金属表面より成る構造材など、それらをいため、あるいは損傷することのあるしみ、よどれ、または汚染に対する保護に関する。

前記材料の汚れは自然作用(しみ、よどれ、偶発的な植物性とけ類の発生を伴つた大気中の塵埃、石油を起源とする油性のはん点と混ざつた、または混ざつていない泥のはん点、鳥の糞またはその他の排泄物)、または人為作用(例えは無許可のピク貼り、彫り込み、液体ペイントの噴射または吹付け)から生ずることがある。

いし第(6)項の一つに記載の組成物。

(7) ポリビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ステレン樹脂、アクリル樹脂、アルキド-ウレタン樹脂及びフェノール樹脂より選択される熱可塑性樹脂を含有する特許請求の範囲第(1)項ないし第(6)項の一つに記載の組成物。

(8) パラフィン、パラフィン油及びステアリンより選択されるワックスを含有する特許請求の範囲第(1)項ないし第(7)項の一つに記載の組成物。

(9) 有機媒体に混和性または分散性の有機触媒を更に含有する特許請求の範囲第(1)項ないし第(8)項の一つに記載の組成物。

(10) 溶剤(類)が塩素化溶剤、塩フッ素化溶剤、ケトン、エステル及び脂肪族または芳香族の炭化水素より選択される特許請求の範囲第(1)項ないし第(9)項の一つに記載の組成物。

(11) 抗黴花植物剤または殺菌剤の少くとも1種を更に含有する特許請求の範囲第(1)項ないし第(10)項の一つに記載の組成物。

(12) 特許請求の範囲第(1)項ないし第(11)項の一つに

4

フッ素化アルコールのアクリレートまたはメタクリレートをベースとするフッ素化樹脂が極性または非極性の液体の接着性をかなり変えることが知られている。

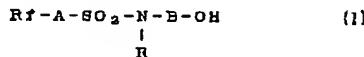
もし、それらフッ素化樹脂を有機溶液として上記の材料に塗布して、しみやよどれによる自然または人為的汚染に対してそれら材料をある程度保護しようとするならば、これは不十分である。熱硬化性または熱可塑性の樹脂及びワックスに対する応用においても同様である。

したがつて本発明は、上記材料に応用して、それら材料の最初の外観を変えることなく、しみまたは汚れに対して完全に保護し、または少くともそれらの原状回復中における時間損失をかなりに減少させることにより、それらの清掃を大いに容易とする生成物に関する。

本発明によれば、

(A) フッ素化スルホンアミド-アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル及び場合により非フッ素化単量体を基礎とする少くと

も1種のフッ素化樹脂0.1重量%ないし1重量%〔上記フッ素化スルホンアミド-アルコールは一般式：



(式中、Rfはパーグルオロアルキル基を表わし、Aは直接結合またはアルキレン架橋を表わし、Bはアルキレン架橋を表わし、Rは水素原子、またはアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキルもしくはアリールの各基を表わす)を有する)。

(ii)メラミンを基礎とするアミノプラスチック樹脂、熱可塑性樹脂及びワックスから選択される少くとも1種の補助剤0.4重量%ないし1.0重量%、および

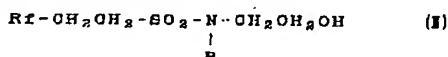
(iii)少くとも1種の有機溶剤8.9重量%から99.5重量%までと；

を含有する液体組成物を、該保護されるべき材料に塗布することにより上記の結果を得ることができる。

前記式(I)において、パーグルオロアルキル基は

7

のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを基礎とする単独重合体または共重合体の存在下において、非フッ素化アルキルアクリレートまたは非フッ素化アルキルメタクリレートの1種またはそれ以上(場合により他の非フッ素化単量体の少量割合2.0%までを伴う)を重合することから得られるものであることが好ましい。1971年10月8日付のフランス特許第2,155,133号明細書及び1975年7月31日付のフランス特許第2,319,668号明細書に記載の、これら樹脂の中で特に興味のあるものとして示されたものは、一方においてアルキル基中に炭素原子1個から20個までを有する非フッ素化アルキルアクリレートまたは非フッ素化アルキルメタクリレートを、他方において一般式：



(式中、Rf及びRは上記と同じ意味を有する)を有するフッ素化アルコールの1種またはそれ以上のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エス

直鎖または枝分れ鎖であり、かつ炭素原子1個から20個まで(好ましくは4個から16個まで)であることができる；Aによつて表わされるアルキレン架橋は好ましくは炭素原子2個または4個、Bによつて表わされるアルキレン架橋は炭素原子2個から4個までを有し；該アルキル基は好ましくは炭素原子1個から10個まで、該シクロアルキル基は炭素原子5個から12個まで、該ヒドロキシアルキル基は炭素原子2個から4個までを有し；該アリール基(例えばフェニル基)は炭素原子1個から6個までを有するアルキル基により置換することができる。

使用されるフッ素化樹脂(i)は、非フッ素化アルキルアクリレートもしくは非フッ素化アルキルメタクリレートの単独重合体または共重合体の存在下において、フッ素化アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの1種またはそれ以上(場合により他の非フッ素化単量体の少量割合、2.0%までを伴う)を重合することから得られるもののか、またはフッ素化アルコール

8

テルを使用することにより得られるものである。

これらのフッ素化樹脂は一般的に不活性有機溶剤における溶液の形態で得られる。これらの溶液は、本発明の組成物を得るために、必要量の補助剤(ii)及び場合により有機溶剤(iii)を該組成物に添加するのに十分であるように使用することができる。該場合により添加する有機溶剤は該フッ素樹脂の溶液における有機溶剤と同一であるか、または異なることができる。

更に詳しくはメラミンを基礎とするアミノプラスチック樹脂としてヘキサメチロールメラミンのメチルエーテルまたはブチルエーテルを、好ましくはヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテルを擧げることができる。本発明の組成物の中で特に重要な組成物として示すべきものはアミノプラスチック樹脂を5~10%含有するものである。この割合は処理すべき材料の多孔度が高くなるにつれて大きくなる。これらの樹脂の重合を促進するため、本発明の組成物は有機媒質、好ましくは乳酸に混和または分散し得る触媒を、使用するアミ

ノプラスチック樹脂の重量に対して2~10%の割合で含有することができる。

該熱可塑性樹脂及びワックスは0.4~5%の割合で使用することが好ましいが、これらは単独で使用することができ、あるいは好都合には、高孔隙率を有する材料の処理のためのアミノプラスチック樹脂と混合して使用することができる。

該熱可塑性樹脂は、ポリビニル樹脂、特にポリビニルクロリドを基礎とするもの；エポキシ樹脂、特にビスフェノールとエピクロロヒドリンとから誇導されるもの；改質または非改質のポリエスチル樹脂；ステレン樹脂またはその他のアルキド共重合体；ポリメチルステレン及びアクリロニトリル-ステレン共重合体；アクリル樹脂（ポリアクリレートまたはポリメタクリレート、特にメチル、エチル、ブチルまたはシクロヘキシルポリメタクリレート）；アルキド-ウレタン樹脂；ならびに有機溶剤に混合または分散し得るフェノール樹脂であることができる。網状化し得る熱可塑性樹脂、例えばエポキシ樹脂またはアクリル樹脂を使用す

る場合には、本発明の組成物は、乾燥中における網状化を促進するために慣用される触媒をも、場合により恐らく含有することができる。

該ワックスの中で特に挙げることのできるものはパラフィン、パラフィン油及びステアリンである。本発明の組成物が高気孔率を有する材料（コンクリート、天然石または再製石、焼成粘土）の保護を意図する場合には、これら生成物の少くとも1種が好都合に使用される。またその反対に、本発明の組成物がペンキ塗装または熱ペンキ塗装した金属表面の保護を予定している場合には上記生成物の使用は、場合によつて回避すべきである。なぜならそれらにより腐食現象をもたらすことがあるからである。該パラフィンは、例えばパラフィンと、アルミニウムイソプロピレート上に収縮したステアリルアルコールホスファートとの混合物（1965年1月12日のフランス特許第1,447,178号明細書）またはメチルシクロヘキサンノールの存在下におけるパラフィンと、アルミニウムステアレートとの混合物のような「体

11

質顔料」の形態で使用することができる。

本発明の組成物に使用する有機溶剤（類）の選択は多数の因子、特に保護すべき材料の種類（平滑か、多孔性か）、その塗布時における状態（乾燥状態か、湿潤状態か）、表面の外観及び所望の滲透性ならびに塗布方法及び所望の乾燥速度による。トリクロロエチレン、ペルクロロエチレン、とりわけ1,1,1-トリクロロエタンのような極端な溶解性溶剤をその低毒性の故に、トリクロロモノフルオロメタン、ジフルオロナトロクロロエタン、トリフルオロトリクロロエタン（好ましくは1,2,2-トリフルオロ-1,1,2-トリクロロエタン）のようなクロロフルオロ溶剤をそれらの大きな蒸発速度と極めて低い毒性の故に使用することができる。ある種の材料（堅木、プラスチック、かる樹の石材）に対する本発明の組成物の滲透性を増加させることができると所望される場合にはケトン類、特に第三の溶剤としての役目をも果すメチルエチルケトンか、またはエチルアセテート、ブチルアセテートもしくはアシルアセテートの上

12

うなエステル類かを好都合に使用することができる。例えば吹付け塗装の場合における、それらの溶剤の低い蒸発速度、または第三の溶剤の役目のいずれかに対してそれらの溶剤が提供する利点のために精油、ホワイトスピリット（ミネラルスピリット）、トルエン、ベンゼン及びキシレンのような脂肪族または芳香族の炭化水素をも、好ましくは使用する溶剤の合計容量の5%から50%まで、またはそれ以上である割合で使用することができる。

材料の、菌類に対する保護、または殺菌剤的保護を増進させることができると所望される場合には、本発明の組成物に抗微生物剤または殺菌剤を不都合なく組み入れるとができる。

本発明の組成物は、ラジ、ペイント用はけ、ペイントローラーにより、または吹付け装置により1層またはそれ以上の連続層を以つて、被保護材料上に沈着させることができる。外気中における乾燥速度は主として使用する溶剤（類）の蒸発速度による。十分な保護を行うためには、保護すべ

き表面 1 m^2 当り本発明の組成物 100 ml から 500 ml ($1 \text{ ml} = 10^{-6} \text{ m}^3$) まで、好ましくはフッ素化樹脂(A) $0.5 \text{ g}/\text{m}^2$ から $3 \text{ g}/\text{m}^2$ までの間、及び補助剤(B) $0.5 \text{ g}/\text{m}^2$ から $30 \text{ g}/\text{m}^2$ までが沈着するよう本発明の組成物 $120 \text{ ml}/\text{m}^2$ から $350 \text{ ml}/\text{m}^2$ までを使用すれば概して十分である。

表面におけるこの少量の沈着により、被処理材料の良好な呼吸作用(吸脱着現象)、天然または人工のしみ、もしくは汚れについての最小の付着性(粘着効果の不在)及び良好な付着防止効果の時間的水飴性が得られる。本発明の組成物のもう一つの利点は、着色効果がないためそれらを被保護材料の一部分(例えば壁の下部)にのみ溶布した場合に処理部分と非処理部分との間の区別がつかないということである。

下記の実施例により本発明を説明するが、それらはなんら本発明を限定するものではない。該実施例に示される部及び100分率は特に断りがない限り萬能に上る。

15

1,1,1-トリクロロエタン176部により希釈後、1,1,1-トリクロロエタン中ににおけるフッ素化樹脂の約10.5%溶液が得られた(以後「溶液 RP₁」といふ)。

(b) 本発明の組成物

ミキサーに下記成分:

| | |
|------------------------------------|------|
| 1,1,1-トリクロロエタン | 130部 |
| 乳酸($\alpha = 1.21$) | 1部 |
| ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル(活性物質99±1%) | 12部 |
| 溶液 RP ₁ | 4部 |

を、周囲温度、または好ましくは35~40°Cのいずれかの温度において、温かくさせながら順次に導入した。

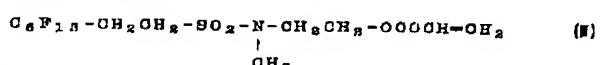
これらの成分を十分に希釈した後、密度約1.4の透明な均質液体状の本発明の組成物を得た。これはフッ素化樹脂約0.3%、ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル8.1%、1,1,1-トリクロロエタン90.9%及び乳酸0.7%を含有した。

実施例 1

(a) フッ素化樹脂の製造

1,1,1-トリクロロエタン76部と、ステアリルメタクリレート18部と、ヒドロキシエタルメタクリレート2部と、1,1,1-トリクロロエタン4部に溶解したラウロイルペルオキシド0.2部とを反応器に導入した。該反応器を窒素雰囲気下に置いた後、74°Cの温度において、かくはんしながら3時間加熱した。

このようにして生成した非フッ素化アクリル樹脂の溶液中に式:



を有するフッ素化アクリレートの80%アセトン溶液20部と、ステアリルメタクリレート4部と1,1,1-トリクロロエタン76部とより成る混合物を導入し、次いで1,1,1-トリクロロエタン4部中ににおけるラウロイルペルオキシド0.2部の溶液を導入し、全體を74°Cの温度において、かくはんしながら4時間、加熱した。

16

この組成物は、れんが、石材及びコンクリートのような材料上に250ml/m²から300ml/m²までの割合でブラン、ペイント掛け、または吹付けにより塗布することができる。乾燥及び重合は大気中で行うことができる。

もし同一割合の活性物質を使用し、溶液 RP₁をフランス特許第2,319,668号明細書の実施例1~11に記載の組成物の1種か、またはフランス特許第2,155,133号明細書の実施例1~5に記載の生成物の1種の溶液かにより量を換えれば類似の組成物が得られる。

実施例 2

下記の組成を有する2種の混合物をそれぞれ製造した。

混合物 A

| | |
|---------------------------------------|------|
| 1,1,1-トリクロロエタン | 130部 |
| ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル(活性物質99±1%として) | 12部 |
| 乳酸($\alpha = 1.21$) | 1部 |

混合物 B

| | |
|---------------------------------------|------|
| 1,1,1-トリクロロエタン | 130部 |
| ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル(活性物質99±1%として) | 12部 |
| 乳酸($\alpha = 1.21$) | 1部 |

特開昭57-23662(6)

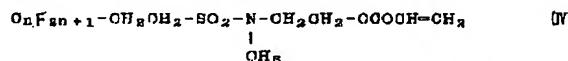
溶液 RP₁

4部

これらの混合物はその使用前に数日間保存することができた。使用時に該混合物Bをかきませながら該混合物Aに導入して本発明の組成物が得られた。これを前段落例のようにして塗布した。

実施例3

操作は前記実施例1または2のとおりであつた。ただし、式(I)の単量体を式：



(式中のnは、平均の、かつそれぞれの重量の比1:5.0:3.1:1.0:3:1:1における4, 6, 8, 10, 12, 14及び16に等しい)を有するフッ素化単量体の混合物に置き換えて同一方法で製造した溶液の回用量を以つて溶液RP₁に置き換えた。

このようにして得られた本発明の組成物は前記実施例1の組成物と同様な性質を有し、同様な方法で塗布することができた。

実施例4

19

溶液 RP₁

6部

これらの成分を十分に希釈後、本発明により組成物を得た。この組成物は透明を均質液体の形態であり、フッ素化樹脂約0.4%、ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル6.2%、1,1,1-トリクロロエタン8.2.5%及びホワイトスピリット(芳香族化合物5%未満)を含有した。

この組成物は種々の材料、特にコルク及び木材等樹材に対し250~300μ/m²の割合で塗布することができた。

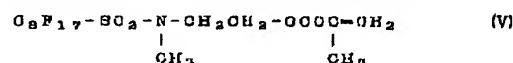
実施例6

下記の成分をミキサー中に順次に導入した。

| | |
|---------------------|------|
| ペルクロロエチレン | 170部 |
| 活性物質4.0%におけるポリスチレンの | |
| ペルクロロエチレン溶液 | 2部 |
| 溶液 RP ₂ | 7部 |

十分に希釈後、本発明により組成物を得た。この組成物は保存に対して安定な液体の形態であり、フッ素化樹脂約0.4%，ポリスチレン0.45%，ペークロロエチレン9.5.6.5%及び1,1,1

操作は前記実施例1のとおりであつた。しかし使用したフッ素化樹脂は下記式(V)のフッ素化単量体(5.7~6.0%)と、オクタデシルメタクリレート(2.7%)と、ヘキサデシルメタクリレート(8.5%)と、O₁₄、O₁₆及びO₂₀の非フッ素化アルコールの、他のメタクリレート(3~6%)とを主成分とする共重合体であつた。



実施例5

下記の成分を、35~40℃の温度において、おだやかにかくはんしながらミキサーに順次に導入した。

| | |
|--|------|
| 1,1,1-トリクロロエタン | 115部 |
| ホワイトスピリット(芳香族化合物5%未満) | 15部 |
| エタノール7.0%、エチレングリコール1.5%及び塩酸(d=1.18)1.5%を含有する触媒 | 1部 |
| ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル(活性物質9.9±1%) | 9部 |

20

-トリクロロエタン3.5%を含有した。

この組成物は主として天然石または再製石を基盤とする要素(平鉢、装飾用植木鉢、彫像)の保護を目的とするものであり、これらの要素に対し、所望される保護の程度により150~300μ/m²の割合で1層または2層に、ブラシによつて塗布することができた。

このようにして保護された要素は、水分吸収性が低いので酷寒の気候において良好な成膜を有し、自然の汚れは、それら要素上に容易には外皮を形成するに至らず、しかも冷水を使用する簡単なブラシがけにより除去することができる。組成物中におけるポリスチレンの存在により、表面仕上げ面に対し、より良好な付着性と併れた安定性とが与えられる。

実施例7

下記の成分を周囲温度において、かきませながらミキサー中に順次に導入した。

| | |
|----------------|-----|
| 1,1,1-トリクロロエタン | 90部 |
| ベンゼンまたはトルエン | 50部 |

21

—452—

22

ビニルポリクロリド35%のシクロヘキサン溶液 5部
溶液 RF₁ 10部

十分に希釈後に本発明の組成物が得られた。この組成物はフッ素化樹脂約0.7%，ビニルポリクロリド1.1%，1,1,1-トリクロロエタン6.3.8%，ベンゼン5.2.3%及びシクロヘキサン2.1%を含有し、特に風雨にさらされる多孔性物質の保護、例えば屋根すなわち屋根斜面材、屋根板、粘土タイルのコーティングに使用する目的を有する。塗布はローラー塗装または吹付け塗装により250~300ml/m²の割合で行う。

該フッ素化樹脂の单独塗布に関して、はつ水効果の強化と低滲透性とが認められ、それにより表面保護が増大し、大気中の腐敗の拾い上げが減少し、北方に向いた露出面上においてさえも植物性のこけ類の発生が非常に減少することが認められた。

実施例8

下記の成分により前記各実施例の操作を行つた。
メチルエチルケトン 15部

23

溶液 RF₁ 5部
このようにして得られた本発明の組成物はフッ素化樹脂約0.6%，アルキド樹脂4.1%，ホワイトスピリット9.0.3%及び1,1,1-トリクロロエタン5%を含有した。この組成物を被保護材料に120~200ml/m²の割合で塗布した。

実施例10

かだやかに、かきまぜながら下記の成分を順次に混合した。

キシレン 90部
質量60/40のポリエステル/ステレンと
50/50のキシレン及びエチルアセテートの
混合物より製造する不飽和ポリエステル
樹脂の33%溶液 8部
溶液 RF₁ 5部
フッ素化樹脂約0.5%，ポリエステル2.5%，
キシレン90%，エチルアセテート2.6%及び
1,1,1-トリクロロエタン4.4%を含有する本
発明の組成物が得られた。

実施例11

25

特開昭57-23662(7)
メチルポリメタクリレート50%のメチル
エチルケトン溶液 10部
1,1,1-トリクロロエタン 120部
ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチル
エーテル(活性物質9.9±1%) 10部
溶液 RF₁ 15部

このようにして本発明の組成物が得られた。との組成物はフッ素化樹脂約0.9%，メチルポリメタクリレート2.9%，ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル5.9%，メチルエチルケトン1.1.8%及び1,1,1-トリクロロエタン7.8.5%を含有し、均質液体の状態で存在した。この組成物を被保護材料に170~250ml/m²の割合で塗布した。

実施例9

下記の成分により前記各実施例に記載の操作を行つた。

ホワイトスピリット(芳香族化合物5%未満) 80部
アルキド樹脂7.5%のホワイトスピリット
溶液(トール油の脂肪酸6.8%) 5部

24

下記の成分を、適度にかきまぜながら周囲温度または好ましくは35~40°Cの温度において順次に混合した。

1,1,1-トリクロロエタン 120部
未精製パラフィン(融点:35°C) 8部
ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチル
エーテル(活性物質9.9±1%) 10部
溶液 RF₁ 4部
トリクロロモノフルオロメタン 40部
フッ素化樹脂約0.2%，パラフィン4.4%，ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル5.5%，1,1,1-トリクロロエタン6.7.9%及びトリクロロモノフルオロメタン2.2%を含有し、均質な液状の本発明の組成物を得た。この組成物をコンクリート、石材及びれんがの保護のために200~300ml/m²の割合で塗布した。

実施例12

前記実施例1,2及び11に記載の本発明の組成物(順に、組成物1,2または11として示す)を強化コンクリート製の板またはスラブより成る

-453-

26

壁に塗布し、下記の表(△は部を表わす)に示される成分から本発明の組成物と同一方法により製造され、しかし本発明とは一致しない組成物A、B、C及びDと比較した。

| 成 分 | 組成物 A | 組成物 B | 組成物 C | 組成物 D |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 1,1,1-トリクロロエタン | 130g. | 130g. | 120g. | 120g. |
| 未精製パラフィン(mp:35°C) | - | - | 8g. | - |
| 溶剤RF ₁ | 4g. | - | - | 4g. |
| 乳酸(a=1.21) | - | 1g. | - | - |
| ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル(99±1%) | - | 12g. | 10g. | - |
| トリクロロモノフルオロメタン | - | - | 40g. | 40g. |

組成物1、2、11、A、B、C及びDを、ペイントローラーにより、第1層は175g/m²、第2層は125g/m²の割合で、3時間の中間乾燥時間において、2層に塗布した。第2層の塗布後に大気中ににおいて24時間乾燥させ、次いで無許可のビラ貼りに対する処理能率及びコンクリ

27

面的再湿润を行い、15分間放置し、次いで試験的に引き剝がしにより評価した。矩形(1m×0.6m)のポスターの除去の容易さを次のようにな番号づけした。

- 非常に容易な引き剝がし(ポスターの完全除去に対し20秒未満)。
 - 容易な引き剝がし(20~40秒)。
 - 中程度に容易な引き剝がし(3~6分)。
 - 困難な引き剝がし(6~15分)。
 - 非常に困難な引き剝がし(15~30分)。
 - 完全な引き剝がしは実質上不可能(ポスターの厚さが剥ける)
- 得られた結果を下表にまとめる。

一トの保護についての試験に供した。

この目的のために、一般的に広告用ポスターの貼布に使用されるメチルセルロースとカルボキシメチルセルロースを主剤とする接着剤により、該処理される紙の異つた部分を、のり付けした。3種の市販接着剤を別々に試験した。

接着剤レミー(REMY)の70g/ℓ水溶液。

接着剤クエリード(QUELYD)の70g/ℓ水溶液。

マキシ(Maxi)接着剤OPの50g/ℓ水溶液。

広告ビラ貼り人による通常の方法にしたがつて操作した。すなわち、接着剤をしみ込ませたプラスによりコンクリート支持体を正規にのり付けし、次いでビラまたはポスターを固定させ、最後に接着剤をしみ込ませたプラスにより該ポスターの全表面をブラシかけした。

24時間乾燥後におけるポスターの除去の容易さを、一方において乾燥時の除去試験(乾燥ポスターの試験的な引き剝がし)、他方において湿润状態における除去試験(散水によりポスターの表

28

| 組成物 | レミー接着剤 | | クエリード接着剤 | | マキシ接着剤OP | |
|--------------|--------|-----|----------|-----|----------|-----|
| | 引き剝がし | | 引き剝がし | | 引き剝がし | |
| | 乾燥 | 湿润 | 乾燥 | 湿润 | 乾燥 | 湿润 |
| なし (非処理膜) | 5 | 3 | 5 | 3 | 6 | 2~3 |
| A | 2~3 | 3 | 2~3 | 3 | 3 | 3~4 |
| B | 5 | 4~5 | 5 | 4~5 | 5 | 5 |
| C | 2 | 2~3 | 3 | 2~3 | 4 | 4~5 |
| D | 2~3 | 3 | 2 | 2~3 | 2~3 | 3~4 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1~2 | 1~2 |
| 2 | 1 | 1~2 | 1 | 1~2 | 1~2 | 1~2 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1~2 | 1~2 |

これらの結果は本発明の組成物が、別個に採用され、かつ特許請求された組成物の構成要素に対応する、該組成物A、B、C及びDの効果に優る優れた反接着効果を該基体に与えることを示す。

実施例13

上記において定義した組成物1、2、11、A、B、C及びDを、アルミニウム粉末をベースとす

るペイントでコーティングした金属板から成る金属壁に塗布した。該組成物の塗布は、大気中における中間乾燥を行つて2層に吹き付け、被保護表面 1 m^2 当り合計 2.50 ml の組成物を沈着させることにより行つた。

引き剝がし試験は前記実施例12のようにして、同一の緩衝剤を使用し、大気中における24時間の乾燥後に行つた。

下表は、ポスターの引き剝がしの容易さに関する結果結果をまとめて示すものである。

| 組成物 | レミー接着剤 | | グエリード緩衝剤 | | マキンガム緩衝剤D.P. | |
|--------------|--------|-----|----------|-----|--------------|----|
| | 引き剝がし | | 引き剝がし | | 引き剝がし | |
| | 乾燥 | 湿潤 | 乾燥 | 湿潤 | 乾燥 | 湿潤 |
| なし (非処理壁) | 6 | 5 | 6 | 5 | 6 | 6 |
| A | 2~3 | 3 | 2~3 | 3 | 3 | 3 |
| B | 5 | 4 | 5~6 | 4~5 | 6 | 6 |
| C | 3 | 2~3 | 3 | 3 | 3~4 | 4 |
| D | 3 | 3 | 2~3 | 3 | 3 | 3 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |

最良の成績は、本発明の1、2及11の組成物によつて得られた。

実施例14

小屋の壁の、十分に露出した東側部分であつて、平滑なモルタルで上塗りし、かつアクリル樹脂のエマルションを基礎とするペイントで1年以上被覆した前記部分に、組成物11をペイントロー

3.1

テーにより、大気中における中間乾燥を行つて、各層が $1.50\text{ ml}/\text{m}^2$ において沈着するようにして、連続する2層に塗布した。

同じ壁の他の2つの部分に組成物D及びCを同様な方法で塗布した。

本発明の組成物11が、屋根のコルニス（軒いやばら）の下に巣をついているつばめの巣により常に汚されているこの壁に対し、優れた保護を与えることがわかつた。すなわち汚れを除去するためには水の噴射による1回の散布で十分であつた。しかるに組成物D及びCに關しては壁を適当な状態に回復させるためには精力的なブラシかけを要した。

3.2

代理人 沢 村 鎌
外4名

3.3

昭 62. 10. 24 発行

手 続 極 正 書

昭和 62 年 7 月 28 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 56 年特許第 84888 号

2. 発明の名称

しみ及び汚れに対して材料を
保護する材料及び方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (6669) 渡 村 駿

4. 代理人

住 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (6669) 渡 村 駿

5. 補正命令の日付

昭 和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

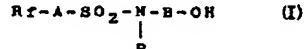
特許庁
62. 7. 28

8. 補正の内容 別紙のとおり

9. 添付書類の目録 同時に出願審査請求書を提出しております。
方 大 通 信
審 查

誤のための液体組成物。

(1) (A) フッ素化スルホンアミド・アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル及び場合により非フッ素化单量体を基礎とする少くとも1種のフッ素化樹脂 0.1 ~ 1 重量% [前記フッ素化スルホンアミド・アルコールは一般式：



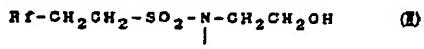
(式中、 R₂ はパーフルオロアルキル基を表わし、 A は直鎖結合またはアルキレン架橋を表わし、 B はアルキレン架橋を表わし、 R は水素原子か、またはアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキルもしくはアリール基かを表わす) を有する]、
(B) メラミンを基礎とするアミノプラスチック樹脂と、熱可塑性樹脂と、ワックスとから選択される少くとも1種の補助剤 0.4 重量% ~ 1.0 重量%、および

(C) 少くとも1種の有機溶媒 8.9 重量% ~ 9.5 重量% を含む、しみ及び汚れによる汚染に対する材料保

(2) フッ素樹脂(A)が、非フッ素化アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの単独重合体または共重合体の存在下において、フッ素化アルコール(I)のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの1種またはそれ以上(場合により他の非フッ素化单量体の少割合を伴つて)を重合することから得られる特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。

(3) フッ素化樹脂(A)が、フッ素化アルコール(I)のアクリレートエステルもしくはメタクリレートエステルを基礎とする単独重合体または共重合体の存在下に、非フッ素化アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの1種またはそれ以上(場合により少割合の他の非フッ素化单量体を伴つて)を重合することから得られる特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。

(4) フッ素化アルコールが一般式：



昭 62. 10. 24 発行

(式中、R₁は炭素原子1個から20個までを有する直鎖または枝分れ鎖のバーフルオロアルキル基を表わし、R₂は水素原子か、炭素原子1個から10個までを有するアルキル基か、炭素原子5個から12個までを有するシクロアルキル基か、炭素原子2個から4個までを有するヒドロキシアルキル基か、または場合により炭素原子1個から6個までを有するアルキル基により置換したアリール基を表わす)に相当する特許請求の範囲第(1)項～第(3)項のいずれか一つに記載の組成物。

- (6) 非フッ素化アルキルアクリレートまたは非フッ素化アルキルメタクリレートのアルキル基が炭素原子1個から20個までを有する特許請求の範囲第(2)項～第(4)項のいずれか一つに記載の組成物。
- (6) 補助剤(B)がヘキサメチロルメラミンのヘキサメチルエーテルである特許請求の範囲第(1)項～第(5)項のいずれか一つに記載の組成物。
- (7) ポリビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエスチル樹脂、ステレン樹脂、アクリル樹脂、アルキド・ウレタン樹脂及びフェノール樹脂より選択され

る熱可塑性樹脂を含有する特許請求の範囲第(1)項～第(8)項のいずれか一つに記載の組成物。

(8) パラフィン、パラフィン油及びステアリンより選択されるワックスを含有する特許請求の範囲第(1)項～第(7)項のいずれか一つに記載の組成物。

(9) 有機媒体に混和性または分散性の有機触媒を更に含有する特許請求の範囲第(1)項～第(8)項のいずれか一つに記載の組成物。

10 溶剤(類)が塩素化溶剤、塩フッ素化溶剤、ケトン、エスティル及び脂肪族または芳香族の炭化水素より選択される特許請求の範囲第(1)項～第(9)項のいずれか一つに記載の組成物。

11 抗露花植物剤または殺菌剤の少くとも1種を更に含有する特許請求の範囲第(1)項～第10項のいずれか一つに記載の組成物。

12 特許請求の範囲第(1)項～第11項のいずれか一つに記載の組成物を、保護すべき表面1m当たり該組成物100g～500g、好ましくは120g～350gの割合において材料に並布することを特徴とする、汚染及びしみまたは汚れに対して材

料を保護する方法。